#### (12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

# (19) 世界知的所有権機関 国際事務局



# 

#### (43) 国際公開日 2003年10月23日(23.10.2003)

**PCT** 

## (10) 国際公開番号 WO 03/088337 A1

(51) 国際特許分類7: H01L 21/304, B08B 3/08, H01L 21/30, 21/027, G03F 7/42

(21) 国際出願番号:

PCT/JP03/04751

(22) 国際出願日:

2003 年4 月15 日 (15.04.2003)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(30) 優先権データ:

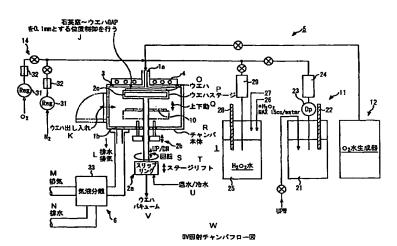
特願2002-113550 2002年4月16日(16.04.2002)

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): サイ ペック株式会社 (SIPEC CORPORATION) [JP/JP]; 〒 112-0012 東京都 文京区 大塚 3-1 1-6 ニッセイ大 塚3丁目ビル7階 Tokyo (JP).

- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 遠藤 民夫 (ENDO, Tamio) [JP/JP]; 〒112-0012 東京都 文京区 大 塚3-11-6 ニッセイ大塚3丁目ビル7階 サイ ペック株式会社内 Tokyo (JP). 佐藤 淳 (SATO, Atsushi) [JP/JP]; 〒112-0012 東京都 文京区 大塚 3-1 1-6 ニッセイ大塚3丁目ピルフ階 サイペック株式会社 内 Tokyo (JP). 天野 泰彦 (AMANO, Yasuhiko) [JP/JP]; 〒112-0012 東京都 文京区 大塚 3-1 1-6 ニッセイ 大塚3丁目ビル 7 階 サイペック株式会社内 Tokyo (JP). 田村 哲司 (TAMURA, Tetsuji) [JP/JP]; 〒706-8651 岡山県 玉野市 玉3丁目1番1号 三井造船株式会社 玉野事業所内 Okayama (JP).
- (74) 代理人: 國分 孝悦 (KOKUBUN, Takayoshi); 〒170-0013 東京都 豊島区 東池袋 1 丁目 1 7 番 8 号 池袋 TGホーメストビル 5 階 Tokyo (JP).

/続葉有/

- (54) Title: RESIST REMOVING APPARATUS AND METHOD OF REMOVING RESIST
- (54) 発明の名称: レジスト除去装置及びレジスト除去方法



- J...POSITION CONTROL SUCH THAT GAP BETWEEN QUARTZ WINDOW AND WAFER IS SET FOR 0.1 mm CONDUCTED

- T...STAGE LIFT
- U...HOT WATER/COLD WATER
  V...WAFER VACUUM



WINDOW AND WAFER IS SET FOR 0.1 mm CONDUCTED

K. WAFER INSERTION AND TAKE-OUT

L. WATER DISCHARGE/GAS DISCHARGE

M...GAS DISCHARGE

N...WATER DISCHARGE

O...WAFER

N...WATER DISCHARGE

12...O<sub>2</sub> WATER GENERATOR

O...WAFER

O...WAFER STAGE

O...WAFER STAGE

O...VERTICAL MOVEMENT

R...CHAMBER MAIN BODY

S...ROTATION

(57) Abstract: A resist removing apparatus wherein the spacing between ultraviolet transmission plate (3) and a surface of substrate (10) water supply section (12) is fed into a treating space provided between ultraviolet transmission plate (3) and surface of substrate (10)

of treatment chamber (1) so as to form liquid film (41) This liquid film (41) is irradiated with ultraviolet rays of 172 to 310 nm of treatment chamber (1) so as to form liquid film (41). This liquid film (41) is irradiated with ultraviolet rays of 172 to 310 nm wavelength emitted from an ultraviolet lamp so that the O3 is

### WO 03/088337 A1



(81) 指定国 (国内): CN, KR, US.

添付公開書類:
-- 国際調査報告書

(84) 指定国 *(*広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

decomposed to thereby generate various active oxygens whereby the resist is dissolved away. This construction enables forming of a liquid film on the resist and dissolving away of the resist by the use of active oxygen generated in the liquid film. Thus, there can be accomplished a breakaway from the resources and energy-intensive technology, namely, realization of such an environmental symbiosis technology that high energy and chemical solvents are not needed for removing of the resist.

(57) 要約: 本発明のレジスト除去装置では、基板ステージ(2)の下移動機構(2 b)により、基板(10)の表面と紫外線透過板(3)との距離を所定距離に調節し、 $O_3$ 水供給部(12)から $O_3$ 水を、処理チャンパー1の基板(10)の表面と紫外線透過板(3)との間に形成される処理空間に供給して液膜(4 1)を形成する。この液膜(4 1)に紫外線ランプにより波長 1 7 2 nm~3 1 0 nmの紫外線を照射し、 $O_3$ を分解することで各種の活性酸素を発生させ、これによりレジストを溶解除去する。このように構成することにより、レジストに液膜を形成し、液膜内で発生する活性酸素を利用してレジストを溶解除去することを可能とし、資源・エネルギー多消費型技術からの脱却、即ちレジストの除去に高エネルギーや化学溶剤に依存しない環境共生型技術を実現する。

#### 明 細 書

レジスト除去装置及びレジスト除去方法

# 技術分野

本発明は、半導体集積回路等の微細構造形成のためのリソグラフィー工程において不可欠であるレジスト除去装置及びレジスト除去方法に関する。

#### 背景技術

現在、レジスト膜を除去する手法としては、酸素プラズマによりレジスト膜を灰化除去する方法と、有機溶媒(フェノール系・ハロゲン系など有機溶媒、90℃~130℃)を用いてレジスト膜を加熱溶解させる方法、または濃硫酸・過酸化水素を用いる加熱溶解法がある。これら何れの手法も、レジスト膜を分解し溶解するための時間、エネルギー及び化学材料が必要であり、リソグラフィー工程の負担となっている。このような灰化や溶解による除去に替わる新しいレジスト除去技術への要求は大きいが、剥離技術の開発は未だ数少ない。その代表例は、剥離液を開発し高周波超音波の剥離作用を用いる新技術である。剥離液として例えば「IPA-H₂O₂成分系+フッ化物などの塩類」の剥離効果が認められている。

本発明の目的は、レジストに液膜を形成し、液膜内で発生する活性酸素を利用 してレジストを溶解除去することを可能とし、資源・エネルギー多消費型技術か らの脱却、即ちレジストの除去に高エネルギーや化学溶剤に依存しない環境共生 型技術を実現するレジスト除去装置及びレジスト除去方法を提供することである。

#### 発明の開示

本発明のレジスト除去装置は、基板上のレジストを除去するための処理空間を 構成する処理室と、前記処理室内で前記基板を支持し、前記処理室内で前記基板 を上下方向に移動せしめ、前記処理空間を自在に調節する機構を有する基板支持 手段と、前記基板の前記レジスト上に活性酸素を含む液膜を形成する液膜生成手 段とを含み、前記液膜を形成するに際して、前記基板支持手段の前記移動機構に より前記処理空間を調節し、前記液膜の状態を制御する。

本発明のレジスト除去装置の一態様では、前記液膜生成手段は、前記基板上に形成された前記液膜に紫外線を照射する紫外線照射機構を含む。

本発明のレジスト除去装置の一態様では、前記紫外線照射手段から照射する紫 外線の波長が172nm~310nmである。

本発明のレジスト除去装置の一態様では、前記紫外線照射手段が低圧紫外線ランプである。

本発明のレジスト除去装置の一態様では、前記基板支持手段の前記移動機構により前記基板表面と前記処理室内の上面部とを近接させ、前記液膜の状態を前記基板上の前記レジストの略全面を覆うサイズに調節する。

本発明のレジスト除去装置の一態様では、前記基板表面と前記処理室内の上面部との距離が1mm以下である。

本発明のレジスト除去装置の一態様では、前記液膜生成手段は、前記液膜にオン水を供給するオゾン供給機構を含む。

本発明のレジスト除去装置の一態様では、前記液膜生成手段は、前記液膜に過酸化水素水を供給する過酸化水素水供給機構を含む。

本発明のレジスト除去装置の一態様では、前記基板支持手段の前記移動機構により前記基板表面と前記処理室内の上面部とを離間させ、前記液膜の状態を前記基板上の前記レジスト表面で液滴として結露するように調節する。



本発明のレジスト除去装置の一態様では、前記液膜生成手段は、ミスト含有水蒸気を供給する機構を含む。

本発明のレジスト除去装置の一態様では、前記液膜生成手段は、前記ミスト含有水蒸気供給機構で生成されたミスト含有水蒸気にオゾンガスを供給し、前記基板上に形成される前記液膜内に前記活性酸素を発生せしめるオゾン供給機構を含む。

本発明のレジスト除去装置の一態様では、前記液膜生成手段は、多孔質セラミック板を有しており、前記多孔質セラミック板の空孔からミスト含有水蒸気を供給するものである。

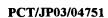
本発明のレジスト除去方法は、表面にレジストが設けられた基板と、前記レジストを除去するための処理空間を構成する処理室内の上面部とが近接するように距離調節し、前記基板上の前記レジストの略全面を覆うように、活性酸素を含む液膜を前記距離に規制された膜厚となるように形成し、前記活性酸素の作用により前記レジストを溶解除去する。

本発明のレジスト除去方法の一態様では、前記基板表面と前記処理室内の上面 部との前記距離を1mm以下に調節する。

本発明のレジスト除去方法の一態様では、前記液膜に紫外線を照射することにより、前記液膜内に前記活性酸素の発生を促進せしめる。

本発明のレジスト除去方法の一態様では、前記液膜にオゾン水を供給することにより、前記液膜内に前記活性酸素を発生せしめる。

本発明のレジスト除去方法の一態様では、前記液膜に過酸化水素水を供給することにより、前記液膜内に前記活性酸素を発生せしめる。



本発明のレジスト除去方法は、表面にレジストが設けられた基板と、前記レジストを除去するための処理空間を構成する処理室内の上面部とが離間するように距離調節し、活性酸素を含むミスト含有水蒸気を供給して前記レジスト表面に液滴を結露させ、前記活性酸素の作用により前記レジストを溶解除去する。

本発明のレジスト除去方法の一態様では、前記液膜に紫外線を照射することにより、前記液膜内に前記活性酸素の発生を促進せしめる。

本発明のレジスト除去方法の一態様では、前記液膜にオゾンガスを供給することにより、前記液膜内に前記活性酸素を発生せしめる。

本発明のレジスト除去方法の一態様では、前記液膜に過酸化水素水を供給することにより、前記液膜内に前記活性酸素を発生せしめる。

# 図面の簡単な説明

図1は、第1の実施例のレジスト除去装置の概略構成を示す模式図である。

図2は、第1の実施例のレジスト除去装置において、基板表面の近傍を拡大して示す模式図である。

図3は、第2の実施例のレジスト除去装置の主要構成である処理チャンバー近傍の様子を示す模式図である。

図4は、第2の実施例の変形例のレジスト除去装置の主要構成である処理チャンバー近傍の様子を示す模式図である。

# 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を適用した好適な諸実施例について、図面を参照しながら詳細に

説明する。

# (第1の実施例)

図1は、第1の実施例のレジスト除去装置の概略構成を示す模式図である。

このレジスト除去装置は、リソグラフィー工程においてシリコンウェーハやガラス基板等の基板10上に形成されたレジストを除去するためのものであり、基板10上のレジストを除去するための処理空間を構成する処理室であり、基板出し入れ自在とされてなる枚葉式の処理チャンバー1と、処理チャンバー1内に設けられ、基板10が支持固定される基板ステージ2と、処理チャンバー1の上面部に設けられ、合成石英ガラスからなる紫外線透過板3と、紫外線透過板3の上部に設けられ、紫外線透過板3を介して処理チャンバー1内に紫外線を照射する低圧の紫外線ランプ4と、処理チャンバー1の流入口1aを介して超純水及び各種薬液を供給する液膜生成手段5と、処理チャンバー1の流出口1bを介して処理チャンバー1内の排液及び排気を行う排液・排気手段6とを備えて構成されている。

基板ステージ2は、設置された基板10の温度を温水/冷水により調節する温度調節機構2cを有し、更には、設置された基板10を自在に回転させる回転機構2aとともに、上述のように設置された基板10を上下方向に自在に移動せしめる上下移動機構2bを有しており、基板10上のレジスト除去時には、後述するように上下移動機構2bの作動により基板10表面と紫外線透過板3とを所定距離に近接させる。

超純水供給部11は、外部から供給された超純水を貯蔵する超純水タンク21 と、貯蔵された超純水の液位を測定する液位計22と、所定量の超純水を例えば 周期的に正確に吸引し送出するダイヤフラムポンプ23と、ダイヤフラムポンプ 23によって送出する超純水量を計測するフローメータ24とを備えて構成され ている。

 $H_2O_2$ 水供給部 1 3 は、 $H_2O_2$ 水を貯蔵する圧送タンク 2 5 と、超純水に $H_2O_2$ を供給し $H_2O_2$ 水を生成する $H_2O_2$ 供給ライン 2 6 と、所定量の $H_2O_2$ 水を圧送タンク 2 5 から圧送するため、圧送タンク 2 5 内に $N_2$ を供給する圧送機構 2 7 と、貯蔵された $H_2O_2$  水の液位を測定する液位計 2 8 と、送出される $H_2O_2$  水量を制御するフローコントロールバルブ 2 9 とを備えて構成されている。

 $O_2/N_2$ ガス供給部14は、 $O_2$ ガス及び $N_2$ ガスの各流路をそれぞれ形成し、両者の混合ガスの流路が設けられており、 $O_2$ ガス及び $N_2$ ガスの各流路にはそれぞれ圧力調節器 31及びガスの流量を調節するマスフローコントローラ 32が設けられている。

排液・排気手段6は、気液分離機構33を有しており、この気液分離機構33 の作動により排液及び排気を分離して行う。

このレジスト除去装置を用いて基板10上のレジストを除去するには、先ず、 基板ステージ2の下移動機構2bにより、基板10表面と紫外線透過板3との距離を所定距離に調節する。この距離としては、後述するように照射した紫外線を 減衰させない範囲内とすることを考慮して、0.1mm~1mmとすることが好ましい。

この状態で、基板ステージ2の回転機構2aにより基板10を回転させつつ、 O3水供給部12からO3水を、処理チャンバー1の基板10表面と紫外線透過板



3との間に形成される処理空間に供給する。これにより、図2に示すように、当該処理空間を $O_3$ 水で満たし、基板10表面と紫外線透過板3との距離(0.1mm $\sim 1$ mm)の薄膜状態に膜厚が規制されてなり、基板10上のレジスト42の略全面を覆う液膜41が形成される。

液膜41の $O_3$ 水中では、 $O_3$ の水溶液への溶解により、以下の一連の(式1)に示すように、 $OH^-$ と $O_3$ との反応により $O_3$ が分解し、 $HO_2$ 、 $O_2$ 、OH等の種々の活性酸素が発生する。

## (式1):

 $O_3 + O_3 + O_2 + O_2$   $O_3 + H_0 O_2 \rightarrow O_2 + O_3 + O_3 \rightarrow O_2 + O_3 + O_2$   $O_3 + O_3 \rightarrow O_3 + O_2 \rightarrow O_3 + O_2$   $O_3 + O_2 \rightarrow O_3 + O_2 \rightarrow O_3 \rightarrow O_2 \rightarrow O_3 + O_2 \rightarrow O_3 \rightarrow \rightarrow$ 

従って、水溶液中では、 $O_3$ による直接酸化の他、副生成した $O_2$ ,  $HO_2$ , OH 等の活性酸素によるラジカル的酸化が進行することになる (この場合、 $O_3$ 以外の選択性は低下するが、酸化は強力である。)。

そして、液膜  $4\,1$  が形成された状態で、紫外線ランプ 4 により当該液膜  $4\,1$  に紫外線を均一に照射する。このとき、以下の一連の(式 2)に示すように、 $O_3$  が紫外線により分解し、これにより生じた励起酸素原子と水分子の反応によりヒドロキシラジカル(OH)の生成が助長される。この場合、照射する紫外線の波長としては、 $O_3$ を分解するためには  $3\,1\,0$  n m以下であることを要し、また、波長が  $1\,7\,2$  n m の紫外線の空気に対する  $5\,0$  %透過距離が、酸素の光吸収断面積( $0.\,2\,5\,9 \times 1\,0^{-18}$  分子数 / c  $m^2$ )から  $3.\,1$  m m となるが、  $5\,0$  %透過距離が  $3.\,1$  m m 以下では装置化が困難であることから、  $1\,7\,2$  n m  $\sim 3\,1\,0$  n m のものを用いることが好ましい。本実施例では比較的短い  $1\,8\,4.\,9$  n m 付近を採



用する。ここで、当該紫外線は、水溶液中でO<sub>3</sub>を発生させ、また発生したO<sub>3</sub>を 分解する反応を惹起するものであるため、上記のような比較的広域にわたる波長 であっても良い。

### (式2):

$$O_3 + h \nu (\lambda < 3 \ 1 \ 0 \ n \ m) \rightarrow O (^1D) + O_2 (a^1 \Delta P)$$

$$H_2O + O$$
 (<sup>1</sup>D)  $\rightarrow 2OH$ 

$$OH + O_3 \rightarrow O_2 + HO_2$$

$$HO_2+O_3\rightarrow 2O_2+OH$$

上述のように液膜41内で生成された各種の活性酸素の有する活性作用により、 有機物であるレジストがH<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub>に分解し、溶解除去されることになる。

また、液膜 4 1 の生成時に、 $O_3$  水に替わって、又はこれと共に、 $H_2O_2$  水供給 部 1 3 から  $H_2O_2$  水を供給しても良い。この場合、以下の一連の(式 3 )に示すように、 $H_2O_2$  が  $O_3$  と反応とし、ヒドロキシラジカル(O H)の生成が助長される。

#### (式3):

$$H_2O_2 \rightarrow H + HO_2$$

$$H O_2^- + O_3 \rightarrow O H + O_2^- + O_2$$

更に、 $H_2O_2$  水を含む液膜 41 に、前記紫外線を照射することにより、以下の(式 4)に示すように、 $H_2O_2$  が直接分解し、ヒドロキシラジカル(OH)の生成が更に助長される。

#### (式4):

$$H_2O_2 + h \nu \quad (\lambda < 3 \ 1 \ 0 \ n \ m) \rightarrow 2 \ O \ H$$

以上説明したように、本実施例によれば、基板1上のレジストに液膜41を形成し、液膜41内で発生する各種の活性酸素を利用してレジストを溶解除去することを可能とし、資源・エネルギー多消費型技術からの脱却、即ちレジストの除去に高エネルギーや化学溶剤に依存しない環境共生型技術を実現することができる。

#### (第2の実施例)

本実施例では、第1の実施例と略同様に構成された処理チャンバー及び基板ステージを備えたレジスト除去装置を開示するが、レジスト上の供給される液膜の状態が異なる点で相違する。なお、第1の実施例と共通する構成部材等については同符号を記して説明を省略する。

図3は、第2の実施例のレジスト除去装置の主要構成である処理チャンバー近傍の様子を示す模式図である。

このレジスト除去装置は、第1の実施例のレジスト除去装置と同様に紫外線透過板3や紫外線ランプ4等が設けられた処理チャンバー1と、上下移動機構2bを有する基板ステージ2と、液膜生成手段51と、処理チャンバー1の流出口を介して処理チャンバー1内の排液及び排気を行う排液・排気手段(不図示:排液・排気手段6と同様)を備えて構成されている。

ここで、液膜生成手段 5 1 は、処理チャンバー 1 内に水蒸気を供給する蒸気供給部 5 2 と、処理チャンバー 1 内に高濃度の  $O_3$  ガスを供給する  $O_3$  ガス供給部 ( オゾナイザー) 5 3 とを備えて構成されている。

このレジスト除去装置を用いて基板10上のレジストを除去するには、先ず、 基板ステージ2の下移動機構2bにより、基板10表面と紫外線透過板3との距離を所定距離に調節する。本実施例では、この距離を第1の実施例に比して離間 (10mm~30mm) させる。ここで、処理チャンバー1内の温度を80℃~ 90℃、基板温度を常温~60℃に調節する。



この状態で、基板ステージ2の回転機構2aにより基板10を回転させつつ、 蒸気供給部52から蒸気を、 $O_3$ ガス供給部53から $O_3$ ガスをそれぞれ処理チャンバー1の基板10表面と紫外線透過板3との間に形成される処理空間に供給する。このとき前記蒸気はミストを含有する蒸気であり、処理チャンバー1内は飽和蒸気の状態のミスト含有蒸気 $/O_3$ ガスの混合雰囲気となる。このミスト含有蒸気とは、粒径が10 $\mu$ m~50 $\mu$ mのミストと蒸気が混合したものである。ミストはほぼ球状であるために表面積が大きく、従って $O_3$ ガスが浸透し易いことから、このミスト含有蒸気を用いることにより $O_3$ ガスを十分に供給することができる。

そして、処理チャンバー1内の温度と基板温度との温度差に加え、飽和した前記混合雰囲気により、液滴が基板10のレジスト上に、 $O_3$ ガスの溶解した多数の微小な薄い液膜61として結露する。このとき、液膜61においては、第1の実施例で説明した一連の(式1)の反応が惹起され、 $O_3$ の水溶液への溶解によりOH-と $O_3$ との反応により $O_3$ が分解し、 $HO_2$ 、 $O_2$ 、OH等の種々の活性酸素が発生する。

従って、水溶液中では、 $O_3$ による直接酸化の他、副生成した $O_2$ ,  $HO_2$ , OH 等の活性酸素によるラジカル的酸化が進行することになる。

そして、液膜 61 が形成された状態で、第1 の実施例と同様の条件で紫外線ランプ4により当該液膜 61 に紫外線を均一に照射する。このとき、第1 の実施例で説明した一連の(式2)の反応が惹起され、 $O_3$  が紫外線により分解し、これにより生じた励起酸素原子と水分子の反応によりヒドロキシラジカル(OH)の生成が助長される。

上述のように液膜 6 1 内で生成された各種の活性酸素の有する活性作用により、 有機物であるレジストが H<sub>2</sub>O / CO<sub>2</sub>に分解し、溶解除去されることになる。



以上説明したように、本実施例によれば、基板1上のレジストに液膜61を形成し、液膜61内(特にその表層)で発生する各種の活性酸素を利用してレジストを溶解除去することを可能とし、資源・エネルギー多消費型技術からの脱却、即ちレジストの除去に高エネルギーや化学溶剤に依存しない環境共生型技術を実現することができる。

# -変形例-

ここで、第2の実施例の変形例について説明する。

この変形例では、第2の実施例と略同様に構成されたレジスト除去装置を開示するが、紫外線ランプの替わりに多孔質セラミック板が設けられている点で相違する。

図4は、本変形例のレジスト除去装置の主要構成である処理チャンバー近傍の 様子を示す模式図である。

このレジスト除去装置は、第1の実施例のレジスト除去装置と同様の処理チャンバー1と、紫外線ランプの替わりに設けられた多孔質セラミック板71と、上下移動機構2bを有する基板ステージ2と、高濃度のO3ガス供給部53と、処理チャンバー1の流出口を介して処理チャンバー1内の排液及び排気を行う排液・排気手段(不図示:排液・排気手段6と同様)を備えて構成されている。

多孔質セラミック板 7 1 は、その空孔 7 2 を介して、小粒径の均一なミストを含むミスト含有水蒸気や更に O。ガスを含むミスト含有水蒸気が基板 1 0 に供給されるように構成されている。

このレジスト除去装置を用いて基板10上のレジストを除去するには、先ず、 基板ステージ2の下移動機構2bにより、基板10表面と多孔質セラミック板7 1との距離を所定距離に調節する。本実施例では、この距離を第1の実施例に比 して離間(10mm~30mm)させる。ここで、処理チャンバー1内の温度を 80℃~90℃、基板温度を常温~60℃に調節する。



この状態で、基板ステージ2の回転機構2aにより基板10を回転させつつ、 多孔質セラミック板71の空孔72から蒸気を、高濃度の $O_3$ ガス供給部53から  $O_3$ ガスをそれぞれ処理チャンバー1の基板10表面と多孔質セラミック板71 との間に形成される処理空間に供給する。このとき前記蒸気はミスト含有水蒸気 であり、処理チャンバー1内は飽和蒸気の状態のミスト含有水蒸気/ $O_3$ ガスの混 合雰囲気となり、 $O_3$ ガスがミスト含有水蒸気に溶解する。

そして、処理チャンバー1内の温度と基板温度との温度差に加え、飽和した前 記混合雰囲気により、基板10のレジスト上に液滴が多数の微小な薄い液膜61 として結露する。

従って、水溶液中では、 $O_3$ による直接酸化の他、副生成した $O_2$ ,  $HO_2$ , OH 等の活性酸素によるラジカル的酸化が進行することになる。

上述のように、液膜内で生成された各種の活性酸素の有する活性作用により、 有機物であるレジストがH<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub>に分解し、溶解除去されることになる。

以上説明したように、本変形例によれば、レジスト上にO<sub>3</sub>を溶解した液滴が結 露して液膜が形成され、各種の活性酸素を利用してレジストを溶解除去すること を可能とし、資源・エネルギー多消費型技術からの脱却、即ちレジストの除去に 高エネルギーや化学溶剤に依存しない環境共生型技術を実現することができる。

# 産業上の利用可能性

本発明によれば、レジストに液膜を形成し、液膜内で発生する活性酸素を利用 してレジストを溶解除去することを可能とし、資源・エネルギー多消費型技術か らの脱却、即ちレジストの除去に高エネルギーや化学溶剤に依存しない環境共生 型技術を実現することができる。



### 請求の範囲

1. 基板上のレジストを除去するための処理空間を構成する処理室と、

前記処理室内で前記基板を支持し、前記処理室内で前記基板を上下方向に移動せしめ、前記処理空間を自在に調節する機構を有する基板支持手段と、

前記基板の前記レジスト上に活性酸素を含む液膜を形成する液膜生成手段とを含み、

前記液膜を形成するに際して、前記基板支持手段の前記移動機構により前記処理空間を調節し、前記液膜の状態を制御することを特徴とするレジスト除去装置。

- 2. 前記液膜生成手段は、前記基板上に形成された前記液膜に紫外線を照射する紫外線照射機構を含むことを特徴とする請求項1に記載のレジスト除去装置。
- 3. 前記紫外線照射手段から照射する紫外線の波長が172nm~310nm であることを特徴とする請求項2に記載のレジスト除去装置。
- 4. 前記紫外線照射手段が低圧紫外線ランプであることを特徴とする請求項2に記載のレジスト除去装置。
- 5. 前記基板支持手段の前記移動機構により前記基板表面と前記処理室内の上面部とを近接させ、前記液膜の状態を前記基板上の前記レジストの略全面を覆うサイズに調節することを特徴とする請求項2に記載のレジスト除去装置。
- 6. 前記基板表面と前記処理室内の上面部との距離が1mm以下であることを 特徴とする請求項5に記載のレジスト除去装置。
- 7. 前記液膜生成手段は、前記液膜にオゾン水を供給するオゾン供給機構を含むことを特徴とする請求項6に記載のレジスト除去装置。
- 8. 前記液膜生成手段は、前記液膜に過酸化水素水を供給する過酸化水素水供 給機構を含むことを特徴とする請求項6に記載のレジスト除去装置。
- 9. 前記基板支持手段の前記移動機構により前記基板表面と前記処理室内の上面部とを離間させ、前記液膜の状態を前記基板上の前記レジスト表面で液滴として結露するように調節することを特徴とする請求項2に記載のレジスト除去装置。
- 10. 前記液膜生成手段は、ミスト含有水蒸気を供給する機構を含むことを特徴とする請求項9に記載のレジスト除去装置。



- 11. 前記液膜生成手段は、前記ミスト含有水蒸気供給機構で生成されたミスト含有水蒸気にオゾンガスを供給し、前記基板上に形成される前記液膜内に前記活性酸素を発生せしめるオゾン供給機構を含むことを特徴とする請求項10に記載のレジスト除去装置。
- 12. 前記液膜生成手段は、多孔質セラミック板を有しており、前記多孔質セラミック板の空孔からミスト含有水蒸気を供給するものであることを特徴とする請求項1に記載のレジスト除去装置。
- 13.表面にレジストが設けられた基板と、前記レジストを除去するための処理空間を構成する処理室内の上面部とが近接するように距離調節し、前記基板上の前記レジストの略全面を覆うように、活性酸素を含む液膜を前記距離に規制された膜厚となるように形成し、前記活性酸素の作用により前記レジストを溶解除去することを特徴とするレジスト除去方法。
- 14. 前記基板表面と前記処理室内の上面部との前記距離を1mm以下に調節することを特徴とする請求項13に記載のレジスト除去方法。
- 15. 前記液膜に紫外線を照射することにより、前記液膜内に前記活性酸素の発生を促進せしめることを特徴とする請求項13に記載のレジスト除去方法。
- 16. 前記液膜にオゾン水を供給することにより、前記液膜内に前記活性酸素を発生せしめることを特徴とする請求項13に記載のレジスト除去方法。
- 17. 前記液膜に過酸化水素水を供給することにより、前記液膜内に前記活性酸素を発生せしめることを特徴とする請求項13に記載のレジスト除去方法。
- 18.表面にレジストが設けられた基板と、前記レジストを除去するための処理空間を構成する処理室内の上面部とが離間するように距離調節し、活性酸素を含むミスト含有水蒸気を供給して前記レジスト表面に液滴を結露させ、前記活性酸素の作用により前記レジストを溶解除去することを特徴とするレジスト除去方法。
- 19. 前記液膜に紫外線を照射することにより、前記液膜内に前記活性酸素の発生を促進せしめることを特徴とする請求項18に記載のレジスト除去方法。
- 20. 前記液膜にオゾンガスを供給することにより、前記液膜内に前記活性酸素を発生せしめることを特徴とする請求項18に記載のレジスト除去方法。



21. 前記液膜に過酸化水素水を供給することにより、前記液膜内に前記活性酸素を発生せしめることを特徴とする請求項18に記載のレジスト除去方法。

図 1

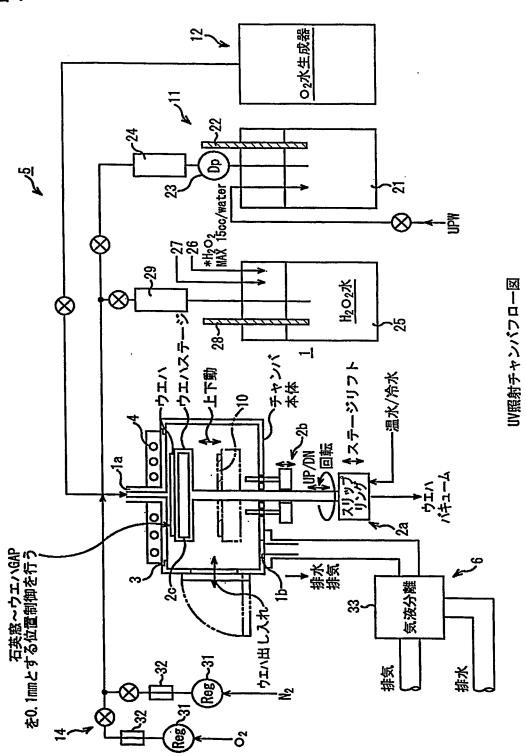
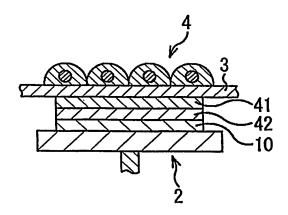


図 2



# 図3

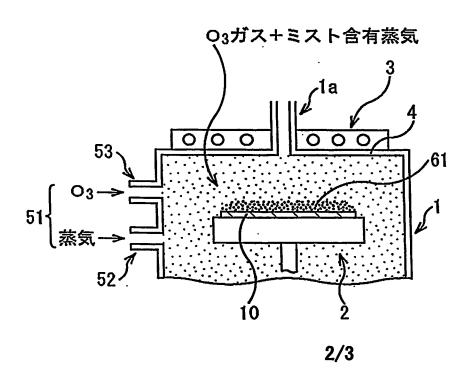
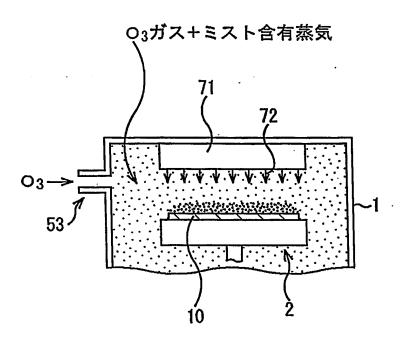


図4



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/04751

A. CLASSIF Int.C	TICATION OF SUBJECT MATTER  1 H01L21/304, B08B3/08, H01L2	1/30, H01L21/027, G03F	7/42		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC					
B. FIELDS	SEARCHED				
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  Int.Cl <sup>7</sup> H01L21/304, B08B3/08, H01L21/30, H01L21/027, G03F7/42					
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1926–1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994–2003 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971–2003 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996–2003  Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)					
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT					
Category*	Citation of document, with indication, where appr	ropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
A	JP 2002-25971 A (Seiko Epson 25 January, 2002 (25.01.02), (Family: none)		1-21		
A	EP 1088603 A1 (PUREX CO., LTD 04 April, 2001 (04.04.01), & JP 2001-340817 A	).),	1-21		
А	JP 2001-15472 A (Hoya Shotto 19 January, 2001 (19.01.01), (Family: none)	Kabushiki Kaisha),	1-21		
A	JP 63-33824 A (Dainippon Screens 13 February, 1988 (13.02.88), (Family: none)	een Mfg. Co., Ltd.),	1-21		
	<u> </u>				
Furthe	er documents are listed in the continuation of Box C.	See patent family annex.			
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art document member of the same patent family			
Date of the actual completion of the international search 0.7 July, 2003 (07.07.03)  Date of mailing of the international search 22 July, 2003 (22.07.03)					
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer			
Facsimile No.		Telephone No.			



A. 発明の属 Int.C	する分野の分類(国際特許分類(IPC)) 1 <sup>7</sup> H01L21/304 B08B H01L21/027 G03F	3/08 H01L21/30 7/42			
	Foた分野 大小限資料(国際特許分類(IPC)) は17 H01L21/304 B08B H01L21/027 G03F	3/08 H01L21/30 7/42			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1926-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2003年 日本国登録実用新案公報 1994-2003年 日本国実用新案登録公報 1996-2003年					
C. 関連する 引用文献の   カテゴリー*	ると認められる文献     引用文献名 及び一部の箇所が関連すると	キゖーその関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号		
A	JP 2002-25971 A (2002.01.25 (ファミリーな	(セイコーエプソン株式会社)	1-21		
A	EP 1088603 A1 (PU 2001.04.04 & JP 2001-340817		1-21		
A	JP 2001-1547.2 A 2001.01.19 (ファミリーな	_	1-21		
区 C 欄の続	きにも文献が列挙されている。	□ パテントファミリーに関する別	川紙を参照。		
「A」特に関している。「E」国際出いる。「E」国際出いる。「L」優先権している。「O」口頭に	のカテゴリー 連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す 顧日前の出願または特許であるが、国際出願日 公表されたもの 主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行 くは他の特別な理由を確立するために引用する (理由を付す) よる開示、使用、展示等に言及する文献  願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献			
国際調査を完	ででは、107.07.03	国際調査報告の発送日 2	2.07.03		
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官(権限のある職員) 中川隆司 電話番号 03-3581-1101			



国際出願番号 PCT/JP03/04751

C (続き) .	関連すると認められる文献				
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号			
A	JP 63-33824 A (大日本スクリーン製造株式会社) 1988.02.13 (ファミリーなし)	1-21			
	•				
·					